



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102596885 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

---

(21) 申请号 201080049699. 0 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2010. 09. 02 C07C 65/21 (2006. 01)  
C07C 69/92 (2006. 01)  
(30) 优先权数据 C07C 69/80 (2006. 01)  
61/239107 2009. 09. 02 US C08G 63/682 (2006. 01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 C08G 63/66 (2006. 01)  
2012. 05. 02  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2010/047595 2010. 09. 02  
(87) PCT申请的公布数据  
W02011/028851 EN 2011. 03. 10  
(71) 申请人 纳慕尔杜邦公司  
地址 美国特拉华州  
(72) 发明人 J·C·里特 K·G·莫罗伊  
N·E·德里斯戴尔 J·M·波利诺  
S·马哈詹  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001  
代理人 邹雪梅 李炳爱

权利要求书 4 页 说明书 13 页

---

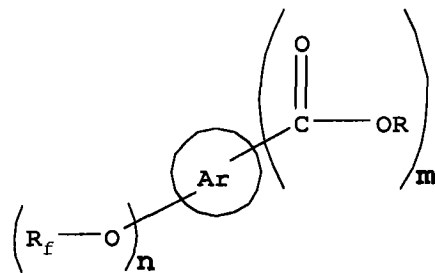
(54) 发明名称

用于合成芳族酸的氟化醚的方法

(57) 摘要

本发明公开了新型芳族酸的氟化醚和二酯。这些组合物能够应用于例如纤维、纱、毯、服装、膜、模塑部件、纸材和纸板、石材和瓷砖以赋予其防垢性、防水性和防油性。通过将芳族酸的氟化醚或其二酯掺入到聚合物主链中,能够获得更持久的防垢性、防水性和防油性、以及改善的阻燃性。

1. 如下式 I 的结构所示的化合物：



其中：

Ar 为  $C_6 \sim C_{20}$  单环或多环芳基核，

n 和 m 各自独立地为非零值，

n+m 小于或等于 8，

$R_f$  为任选包含一个或多个醚键 -O- 的氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基；并且

R 为 H 或支链或直链  $C_{1-10}$  烷基。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其中  $R_f$  选自：

$CF_3(CF_2)_a(CH_2)_b-$ ，其中 a = 0 至 15 的整数并且 b = 1、3 或 4；

$HCF_2(CF_2)_c(CH_2)_d-$ ，其中 c = 0 至 15 的整数并且 d = 1、3、或 4；

$CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2(OCH_2CH_2)_e-$  和

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2(OCH_2CH_2)_e-$ ，其中 e = 1 至 12 的整数；

$(CF_3)_2CH-$ ，

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)C-$ ，

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)CCH_2-$ ，

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)C-$ ，

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)CCH_2-$ ，

五氟苯基，

$CF_3(CF_2)_f(CH_2)_2-$ ，其中 f = 0 至 15 的整数，

$HCF_2(CF_2)_g(CH_2)_h-$ ，其中 g = 0 至约 15 的整数并且 h = 0 或 2，

$CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2-$ ，

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ ，

$CF_3CF_2(CH_2CH_2CF_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ ，

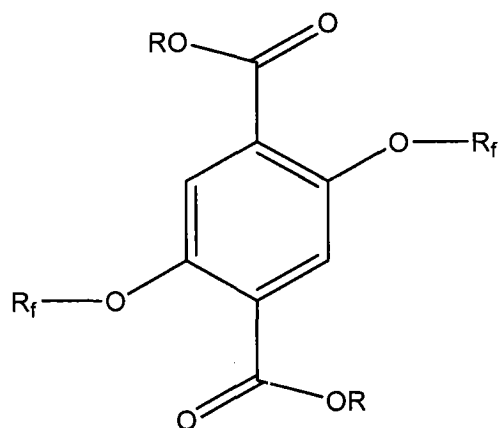
$CF_3CF_2CF_2CF_2(CH_2CH_2CF_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ ，

$CF_3CF_2(CH_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ ，

$CF_3CF_2CF_2CF_2(CH_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ ，其中 i = 1 至 6 的整数，和

$CF_3CFHCF_2-$ 。

3. 如下式 II 的结构所示的化合物：



II

其中  $R_f$  为任选包含一个或多个醚键  $-O-$  的氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基；并且  $R$  为  $H$  或支链或直链  $C_{1-10}$  烷基。

4. 根据权利要求 3 的化合物, 其中  $R_f$  选自:

$CF_3(CF_2)_a(CH_2)_b-$ , 其中  $a = 0$  至 15 的整数并且  $b = 1, 3$  或 4;

$HCF_2(CF_2)_c(CH_2)_d-$ , 其中  $c = 0$  至 15 的整数并且  $d = 1, 3$ 、或 4;

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2(OCH_2CH_2)_e-$  和

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2(OCH_2CH_2)_e-$ , 其中  $e = 1$  至 12 的整数;

$(CF_3)_2CH-$ ,

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)C-$ ,

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)CCH_2-$ ,

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)C-$ ,

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)CCH_2-$ ,

五氟苯基,

$CF_3(CF_2)_f(CH_2)_2-$ , 其中  $f = 0$  至 15 的整数,

$HCF_2(CF_2)_g(CH_2)_h-$ , 其中  $g = 0$  至约 15 的整数并且  $h = 0$  或 2,

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ ,

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ ,

$CF_3CF_2(CH_2CH_2CF_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ ,

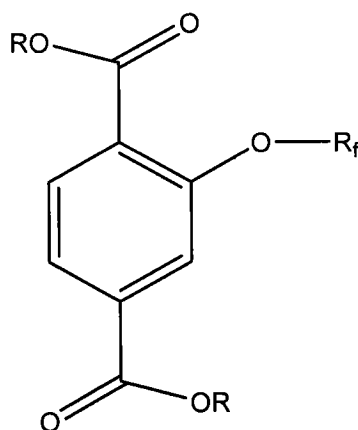
$CF_3CF_2CF_2CF_2(CH_2CH_2CF_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ ,

$CF_3CF_2(CH_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ ,

$CF_3CF_2CF_2CF_2(CH_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ , 其中  $i = 1$  至 6 的整数, 和

$CF_3CFHCF_2-$ 。

5. 如下式 III 的结构所示的化合物:



III

其中  $R_f$  为任选包含一个或多个醚键  $-O-$  的氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基；并且  $R$  为  $H$  或支链或直链  $C_{1-10}$  烷基。

6. 根据权利要求 5 的化合物, 其中  $R_f$  选自:

$CF_3(CF_2)_a(CH_2)_b-$ , 其中  $a = 0$  至 15 的整数并且  $b = 1, 3$  或 4;

$HCF_2(CF_2)_c(CH_2)_d-$ , 其中  $c = 0$  至 15 的整数并且  $d = 1, 3$ 、或 4;

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2(OCH_2CH_2)_e-$  和

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2(OCH_2CH_2)_e-$ , 其中  $e = 1$  至 12 的整数;

$(CF_3)_2CH-$ ,

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)C-$ ,

$(CF_3CF_2CFH)(F)(CF_3)CCH_2-$ ,

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)C-$ ,

$(CF_3)_2(H)C(CF_3CF_2)(F)CCH_2-$ ,

五氟苯基,

$CF_3(CF_2)_f(CH_2)_2-$ , 其中  $f = 0$  至 15 的整数,

$HCF_2(CF_2)_g(CH_2)_h-$ , 其中  $g = 0$  至约 15 的整数并且  $h = 0$  或 2,

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ ,

$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ ,

$CF_3CF_2(CH_2CH_2CF_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ ,

$CF_3CF_2CF_2CF_2(CH_2CH_2CF_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ ,

$CF_3CF_2(CH_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ ,

$CF_3CF_2CF_2CF_2(CH_2CF_2)_iCH_2CH_2-$ , 其中  $i = 1$  至 6 的整数, 和

$CF_3CF_2CF_2-$ 。

7. 单体、低聚物或聚合物, 所述单体、低聚物或聚合物包含根据权利要求 1 的化合物。

8. 根据权利要求 7 的单体、低聚物或聚合物, 所述单体、低聚物或聚合物包含一个或多个官能团, 所述官能团选自酯官能团、醚官能团、酰胺官能团、酰亚胺官能团、咪唑官能团、噻唑官能团、噁唑官能团、碳酸酯官能团、丙烯酸酯官能团、环氧化物官能团、氨基甲酸酯官能团、缩醛官能团和酸酐官能团。

9. 制品, 所述制品包含根据权利要求 1 的化合物。

10. 制品, 所述制品包含根据权利要求 8 的单体、低聚物或聚合物。

11. 根据权利要求 9 的制品,所述制品被制成纤维、纱、毯、服装、膜、模塑部件、纸材、纸板、石材或瓷砖。

12. 根据权利要求 10 的制品,所述制品被制成纤维、纱、毯、服装、膜、模塑部件、纸材、纸板、石材或瓷砖。

## 用于合成芳族酸的氟化醚的方法

[0001] 本专利申请依据 35 U. S. C. § 119(e), 要求 2009 年 9 月 2 日提交的美国临时申请 61/239, 107 的优先权和权益, 将所述文献全文以引用方式并入本文作为本文的一部分以用于所有目的。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及芳族酸或羟基芳族酸的氟化醚的制备, 其对于多种用途有价值, 如用作表面活性剂、中间体或用作制备聚合物的单体。

### [0003] 发明背景

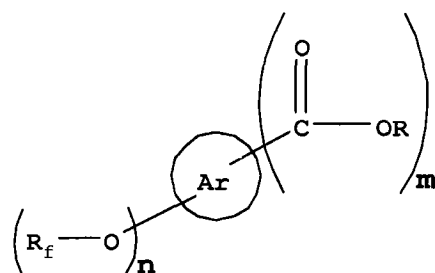
[0004] 氟化有机化合物已被用于多种应用中, 例如用于表面处理中, 在化合物如药物的合成中作为中间体, 以及在具有高价值特性的聚合物合成中作为单体。具体地讲, 作为化合物或作为聚合物的组分, 它们用于赋予材料防垢性、防水性和防油性、以及改善的阻燃性, 尤其在纤维相关工业中。一般来讲, 氟化化合物被用作局部处理剂, 但是由于磨损和清洗而导致材料损失, 它们的效果随着时间的推移而降低。

[0005] 因此, 仍需要提供具有改善的、更持久的防垢性和防油性的聚合材料。

### [0006] 发明概述

[0007] 本文提供的是如下式 I 的结构所示的组合物或化合物:

[0008]



I

[0009] 其中:

[0010] Ar 为  $C_6 \sim C_{20}$  单环或多环芳基核,

[0011] n 和 m 各自独立地为非零值,

[0012]  $n+m$  小于或等于 8,

[0013]  $R_f$  为任选包含一个或多个醚键  $-O-$  的氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基; 并且

[0014] R 为 H 或支链或直链  $C_{1-10}$  烷基。

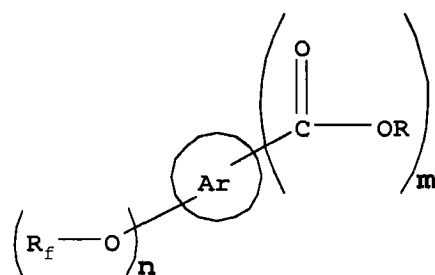
[0015] 本发明的另一个实施方案提供了用于制备化合物、单体、低聚物或聚合物的方法, 所述方法为制备由式 I 结构代表的芳族酸的氟化醚, 然后使如此制得的醚经历反应 (包括多步反应) 以由此制得化合物、单体、低聚物或聚合物。

[0016] 已发现, 通过将氟化芳族二酯掺入到聚合物主链中, 可使得由此制成的纤维相关产品获得更持久的防垢性、防水性和防油性、以及改善的阻燃性。

### [0017] 发明详述

[0018] 本公开提供了如下式 I 的结构所示的组合物或化合物：

[0019]



I

[0020] 其中：

[0021] Ar 为  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$  单环或多环芳基核，

[0022] n 和 m 各自独立地为非零值，

[0023]  $n+m$  小于或等于 8，

[0024]  $\text{R}_f$  为任选包含一个或多个醚键  $-\text{O}-$  的氟化烷基、烷芳基、芳烷基或芳基；并且

[0025] R 为 H 或支链或直链  $\text{C}_{1-10}$  烷基。

[0026] 用于上式 I 中的  $\text{R}_f$  基团实例无限制地包括：

[0027]  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a(\text{CH}_2)_b-$ ，其中  $a = 0$  至 15 的整数并且  $b = 1, 3$  或 4；

[0028]  $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_c(\text{CH}_2)_d-$ ，其中  $c = 0$  至 15 的整数并且  $d = 1, 3$ 、或 4；

[0029]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e-$  和  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e-$ ，其中  $e = 1$  至 12 的整数；

[0030]  $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$ ，

[0031]  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH})(\text{F})(\text{CF}_3)\text{C}-$ ，

[0032]  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH})(\text{F})(\text{CF}_3)\text{CCH}_2-$ ，

[0033]  $(\text{CF}_3)_2(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{F})\text{C}-$ ，

[0034]  $(\text{CF}_3)_2(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{F})\text{CCH}_2-$ ，

[0035] 五氟苯基，

[0036]  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_f(\text{CH}_2)_2-$ ，其中  $f = 0$  至 15 的整数，

[0037]  $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_g(\text{CH}_2)_h-$ ，其中  $g = 0$  至约 15 的整数并且  $h = 0$  或 2，

[0038]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2-$ ，

[0039]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ ，

[0040]  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_i\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，

[0041]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_i\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，

[0042]  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_i\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，

[0043]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_i\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，其中  $i = 1$  至 6 的整数；和

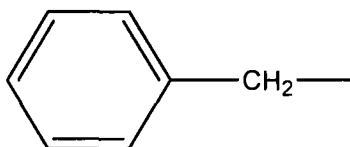
[0044]  $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2-$ 。

[0045] 如本文所用，术语“烷基”代表通过从任何碳原子上移除一个氢原子而由烷烃衍生的一价基团： $-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ ，其中  $x \geq 1$ 。

[0046] 如本文所用，术语“芳基”代表其自由价为芳环碳原子的一价基团。

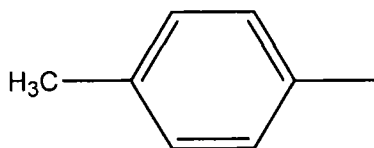
[0047] 如本文所用，术语“芳烷基”代表具有芳基的烷基。一个此类实例是苄基，即基团

[0048]



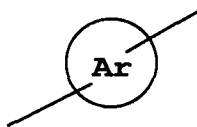
[0049] 如本文所用,术语“烷芳基”代表具有烷基的芳基。一些实例是 4-甲基苯基、

[0050]

[0051] 苯基(即 2,4,6-三甲基苯基)和 2,6-二异丙基苯基(即  $(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ -基团)。

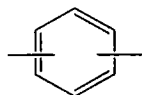
[0052] 由

[0053]

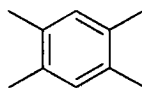


[0054] 代表的基团为  $n+m$  价的  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$  单环或多环芳基核,所述芳基核通过从芳环或多个芳环(当结构为多环时)的不同碳原子上移除  $n+m$  个氢而形成。所述基团“Ar”可为取代的或未取代的;当未取代时,其仅包含碳和氢。合适的 Ar 基团的一个实例是如下所示的亚苯基,其中  $n = m = 1$ 。

[0055]

[0056] 优选的 Ar 基团如下所示,其中  $n = m = 2$ 。

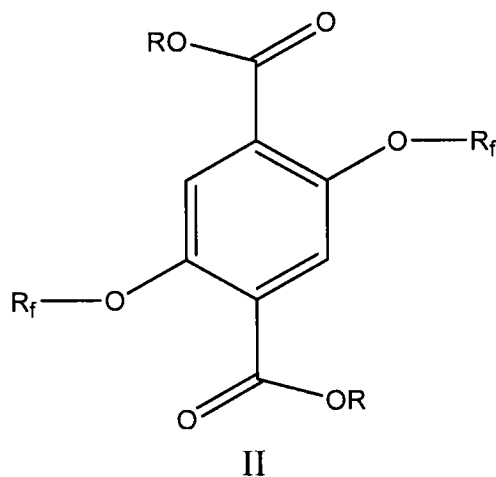
[0057]

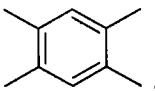


[0058] 在本发明的一个实施方案中,提供了如下式 II 的结构所示的新型组合物或化合物

[0059]

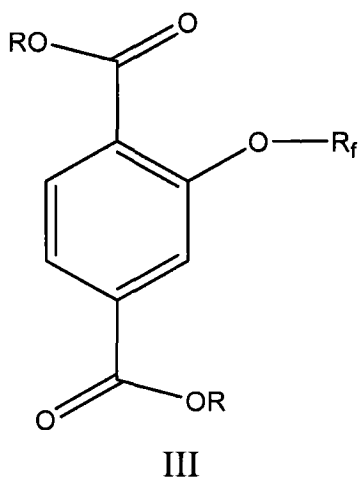


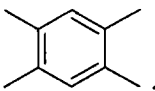


[0060] 。在该化合物中, Ar 为 ,  $n = m = 2$ 。

[0061] 在本发明的另一个实施方案中, 提供了如下式 III 的结构所示的新型组合物或化合物

[0062]

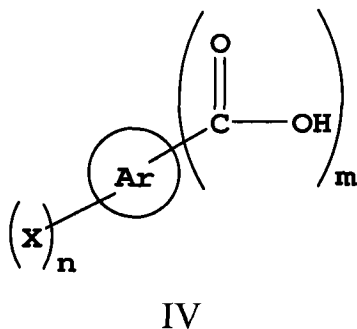


[0063] 。在该化合物中, Ar 为 ,  $n = 1$ , 并且  $m = 2$ 。

[0064] 当 R 为 H 并且  $R_f$  没有经由  $CF_2$  基团或  $CF_2CH_2CH_2$  基团连结到式 I 中的醚氧时, 式 I 的组合物可由下列铜催化方法制得:

[0065] (a) 使由下式 IV 的结构描述的卤代芳族酸

[0066]



[0067] 其中每个 X 独立地为 Cl、Br、或 I, 并且 Ar、n 和 m 如上所示, 与以下物质接触以形成反应混合物:

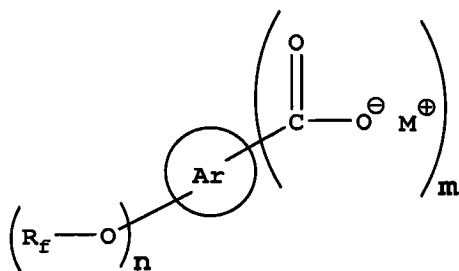
[0068] (i) 在极性非质子溶剂中或在作为溶剂的  $R_f\text{OH}$  中, 每当量卤代芳族酸总计约  $n+m$  至约  $n+m+1$  当量的醇盐  $R_f\text{O}^-M^+$  (其中 M 为 Na 或 K);

[0069] (ii) 铜 (I) 源或铜 (II) 源; 和

[0070] (iii) 与铜配位的配体, 其中所述配体为二胺、二酮、席夫碱、或氨基酸,

[0071] (b) 加热所述反应混合物以形成如下式 V 的结构所述的步骤 (a) 的产物的  $m^-$  碱式盐;

[0072]



V

[0073] (c) 任选将式 V 的  $m^-$  碱式盐与形成所述  $m^-$  碱式盐的所述混合物分开; 以及

[0074] (d) 使式 V 的  $m^-$  碱式盐与酸接触以由此形成芳族酸的氟化醚。

[0075] 如本文所用, 术语“ $m^-$  碱式盐”是由酸形成的盐, 所述酸在每个分子中包含  $m$  个具有可置换氢原子的酸性基团。

[0076] 没有经由  $\text{CF}_2$  基团或  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  基团连结到式 I 中醚氧的  $R_f$  基团实例无限制地包括:

[0077]  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a(\text{CH}_2)_b-$ , 其中  $a = 0$  至 15 的整数并且  $b = 1, 3$  或 4;

[0078]  $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_c(\text{CH}_2)_d-$ , 其中  $c = 0$  至 15 的整数并且  $d = 1, 3$ 、或 4;

[0079]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e-$  和  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_e-$ , 其中  $e = 1$  至 12 的整数;

[0080]  $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$ ,

[0081]  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH})(\text{F})(\text{CF}_3)\text{C}-$ ,

[0082]  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH})(\text{F})(\text{CF}_3)\text{CCH}_2-$ ,

[0083]  $(\text{CF}_3)_2(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{F})\text{C}-$ ,

[0084]  $(\text{CF}_3)_2(\text{H})\text{C}(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{F})\text{CCH}_2-$ ; 和

[0085] 五氟苯基。

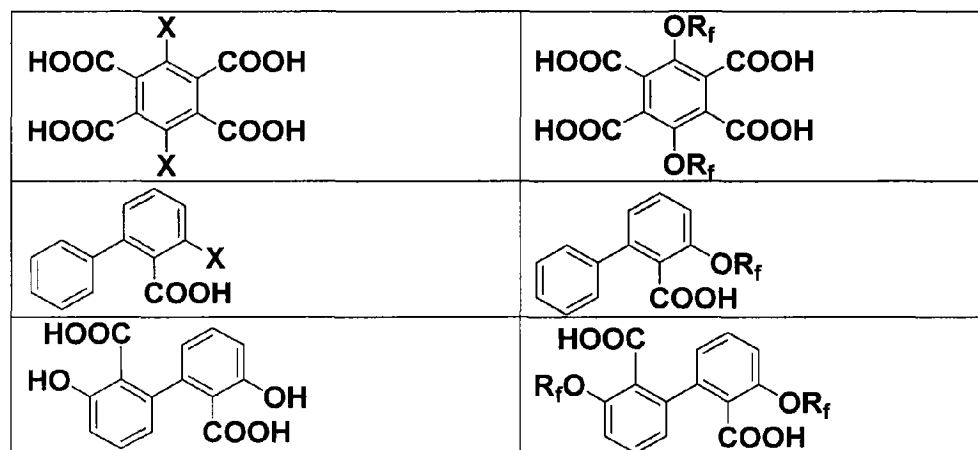
[0086] 在制备式 I 的组合物的铜催化方法中将用作原料的多种卤代芳族酸是可商购获得的, 其中  $R = \text{H}$ , 并且  $R_f$  没有经由  $\text{CF}_2$  基团或  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  基团连结到醚氧。例如, 2-溴苯甲酸可购自 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)。然而如 Sasson 等人在 Journal of Organic Chemistry (1986), 51(15), 2880-2883 中所述, 其能够通过苄基溴的氧化来合成。其它可用的卤代芳族酸无限制地包括 2,5-二溴苯甲酸、2-溴-5-硝基苯甲酸、2-溴-5-甲基苯甲酸、2-氯苯甲酸、2,5-二氯苯甲酸、2-氯-3,5-二硝基苯甲酸、2-氯-5-甲基苯甲酸、2-溴-5-甲氧基苯甲酸、5-溴-2-氯苯甲酸、2,3-二氯苯甲酸、

2-氯-4-硝基苯甲酸、2,5-二氯对苯二酸、2-氯-5-硝基苯甲酸、2,5-二溴对苯二酸、以及2,5-二氯对苯二酸,所有这些均可商购获得。所述卤代芳族酸优选为2,5-二溴对苯二酸或2,5-二氯对苯二酸。

[0087] 在铜催化方法中可用作原料的其它卤代芳族酸包括下表左栏中示出的那些,其中  $X = Cl, Br$  或  $I$ , 并且其中通过本发明的方法而制得的相应的芳族酸的醚示于右栏中:

$(COOH)_m-Ar-(X)_n$	$(COOH)_m-Ar-(OR_f)_n$

[0089]



[0090] 所述铜源为 Cu (I) 盐、Cu (II) 盐、或它们的混合物。实例无限制地包括 CuCl、CuBr、CuI、Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CuNO<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、CuBr<sub>2</sub>、CuI<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub> 和 Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。可根据所用卤代芳族酸的特性来选择铜源。例如，如果初始卤代芳族酸为溴苯甲酸，则 CuCl、CuBr、CuI、Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CuNO<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、CuBr<sub>2</sub>、CuI<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub> 和 Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 将会包括在可用的选择中。如果初始卤代芳族酸为氯苯甲酸，则 CuBr、CuI、CuBr<sub>2</sub> 和 CuI<sub>2</sub> 将会包括在可用的选择中。

[0091] 用于制备本文化合物的铜催化方法更详细地描述于共同未决的美国临时专利申请 61/239, 102, 61/239, 103, 61/239, 106 和 61/239, 194 中，将每篇文献全文以引用方式并入本文作为本文的一部分以用于所有目的。

[0092] 可使用不同于上式铜催化方法的合成途径，制备由式 I 描述的组合物，其中 (1) R 不为 H，或 (2) R 为 H 并且 R<sub>f</sub> 经由 CF<sub>2</sub> 基团或 CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> 基团连结到式 I 中的醚氧。此类 R<sub>f</sub> 基团的实例无限制地包括：

[0093] CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>f</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-，其中 f = 0 至 15 的整数，

[0094] HCF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>g</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-，其中 g = 0 至约 15 的整数并且 h = 0 或 2，

[0095] CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCF<sub>2</sub>-，

[0096] CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-，

[0097] CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>i</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-，

[0098] CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>i</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-，

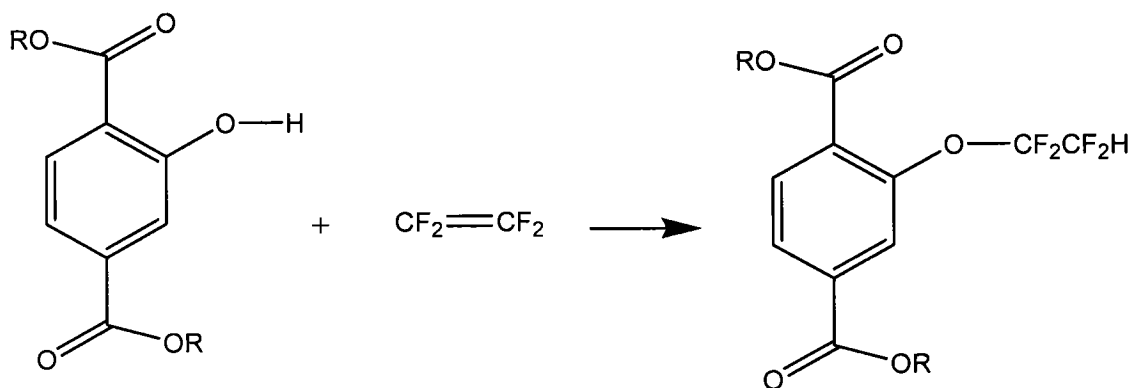
[0099] CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>i</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-，

[0100] CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>i</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-，其中 i = 1 至 6 的整数；和

[0101] CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>-。

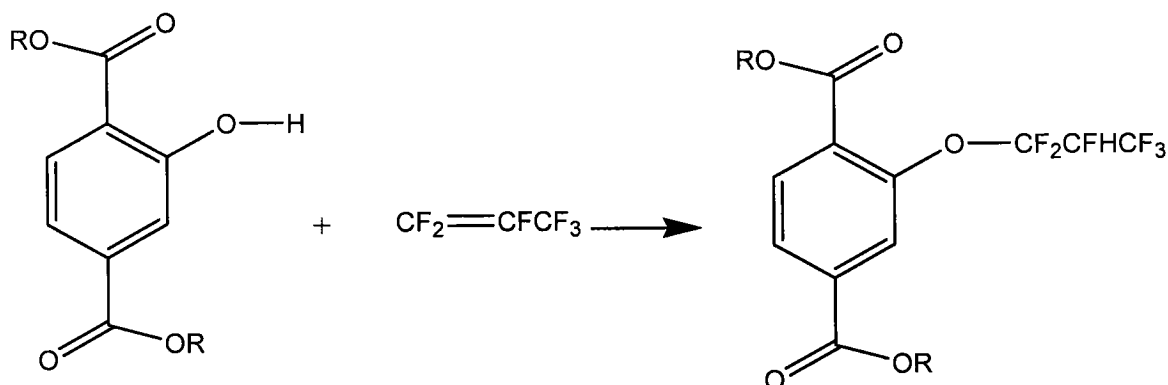
[0102] 此类组合物可通过例如苯酚对氟化烯烃加成而制得。此类反应描述于例如 Feiring 和 Wonchoba 的“Journal of Organic Chemistry” (1992), 57 (26), 7014-17；美国专利 No. 5, 198, 570；美国专利公布 No. 2005/065382；以及 Furin 等人的“Journal of Fluorine Chemistry” (2000), 106 (1), 13-24 中。例如，为了制备由式 III 描述的组合物，其中 R<sub>f</sub> 为 CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>-，可在极性溶剂或溶剂混合物中，使适当的苯酚与四氟乙烯在碱的存在下反应：

[0103]



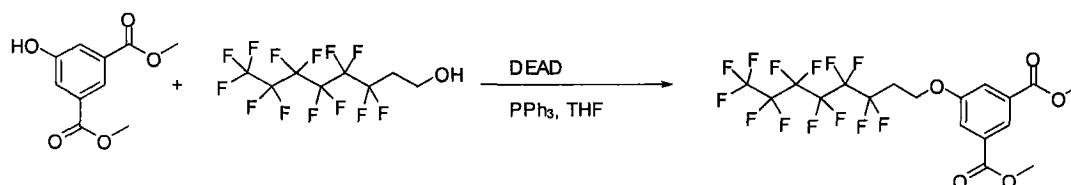
[0104] 类似地

[0105]



[0106] 作为另外一种选择,所述组合物可使用三苯基膦或偶氮二甲酸二乙酯 (“DEAD”), 通过醇和苯酚偶合形成芳基醚来制得。一个方案示于下文中 (实施例 3):

[0107]



[0108] 这是 Mitsunobu 反应类型,如 Mundy, Bradford P. 等人在“Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis”第 2 版 (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (2005)) 中所述。根据 A. V. Malkov 等人 [“Journal of Organic Chemistry” (2007), 72 (4), 1315-1325], Mitsunobu 反应应用于氟化芳基醚的制备中。

[0109] 上式 I 的组合物或化合物可应用于例如纤维、纱、毯、服装、膜、模塑部件、纸材和纸板、石材和瓷砖以向其提供防垢性、防水性和防油性。然而通过将芳族酸的氟化醚或其二酯掺入到聚合物主链中,能够获得更持久的防垢性、防水性和防油性、以及改善的阻燃性。

[0110] 因此,本文制得的式 I 的组合物或化合物可依次用于产物合成中,如化合物、单体、或其低聚物或聚合物。这些制得的材料可具有酯官能团、醚官能团、酰胺官能团、酰亚胺官能团、咪唑官能团、噁唑官能团、噻唑官能团、碳酸酯官能团、丙烯酸酯官能团、环氧化物官能团、氨基甲酸酯官能团、缩醛官能团、或酸酐官能团中的一种或多种。

[0111] 如果需要,可如上所述分离和回收式 I 化合物。无论是否从反应混合物中回收,还可使其经历其它步骤,以将其转化为另一种产物,如另一种化合物 (例如单体) 或低聚物或聚合物。因此,本发明方法的另一个实施方案提供了用于使式 I 化合物经由一个或多个反

应转变成另一种化合物或低聚物或聚合物的方法。可通过如上所述的方法制备式 I 化合物,然后可使其经历例如聚合反应以由其制备低聚物或聚合物,如具有酯官能团或酰胺官能团的那些,或吡啶并咪唑-2,6-二基(2,5-二羟基-对亚苯基)聚合物。

[0112] 由本文公开方法制得的式 I 的化合物,尤其是二甲基酯,可用于缩聚反应中,以制得氟化缩聚物,例如无限制地包括聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺和聚苯并咪唑的那些。涉及本发明材料或此类材料衍生物如二酯的代表性反应包括例如依照 US 3,047,536(将其全文引入作为本文的一部分,以用于各种目的)中所提出的方法,在氮气下并且在 0.1%  $Zn_3(BO_3)_2$  的 1-甲基萘溶液存在下,由一种或多种式 I 化合物和二甘醇或三甘醇制备聚酯。类似地,依照 US 3,227,680(将其全文引入作为本文的一部分,以用于各种目的)中所提出的方法,芳族酸的氟化醚适合与二元酸和二元醇共聚以制备热稳定的氟化聚酯,其中代表性的条件涉及在四异丙氧基钛的丁醇溶液的存在下,在 200 ~ 250°C 下形成预聚物,然后在 280°C 和 0.08mmHg 压力下进行固相聚合。

[0113] 可用于由式 I 的化合物制备聚酯的其它二醇是衍生自发酵制程的那些,因此本发明的另一个实施方案涉及用于由式 I 的化合物制备低聚物或聚合物的方法,所述方法还包括向所述过程提供得自发酵制程的二醇的步骤。

[0114] 在制程中,式 I 化合物可经由与二胺的反应转变成聚酰胺低聚物或聚合物,其中聚合反应在例如有机化合物溶液中进行,所述有机化合物在反应条件下为液体,是式 I 化合物和二胺的溶剂,并且对聚合产物具有溶胀或部分溶剂化作用。所述反应可在温和的温度例如 100°C 以下实施,并且优选在酸受体的存在下实施,所述酸受体也溶于所选溶剂中。适宜的溶剂包括甲基乙基酮、乙腈、N,N-二甲基乙酰胺、包含 5% 氯化锂的二甲基甲酰胺、以及包含氯化季铵盐(如甲基三正丁基氯化铵或甲基三正丙基氯化铵)的 N-甲基吡咯烷酮。反应物组分的混合导致产生大量的热,并且搅拌也会导致产生热能。鉴于此原因,当需要冷却来保持所需温度时,可在所述过程的整个期间冷却溶剂体系和其它物质。与上述类似的方法描述于 US 3,554,966、US 4,737,571 和 CA 2,355,316 中。

[0115] 在一个方法中,式 I 化合物还可经由与二胺的反应转变成聚酰胺低聚物或聚合物,其中例如在酸受体存在下,使二胺在溶剂中所形成的溶液与式 I 化合物在第二溶剂中所形成的溶液接触,以在两相界面处实现聚合反应,所述第二溶剂与所述第一溶剂不混溶。所述二胺可例如溶解或分散于含碱的水中,其中碱以足以中和聚合反应期间生成的酸的量使用。氢氧化钠可用作酸受体。用于二元酸(二元酰卤)的优选溶剂是四氯乙烯、二氯甲烷、石脑油和氯仿。式 I 化合物的溶剂应相对于酰胺反应产物而言属非溶剂,并且应与胺溶剂相对不混溶。优选的不互溶性阈值如下:溶于胺溶剂中的有机溶剂应不超过 0.01 重量%和 1.0 重量%之间。将二胺、碱和水一起加入,并且剧烈搅拌。搅拌器的高剪切作用是重要的。将酰氯溶液加入到含水浆液中。一般在 0°C 至 60°C 下,使接触进行例如约 1 秒至 10 分钟,并且优选在室温下进行 5 秒至 5 分钟。聚合反应快速发生。与上述类似的方法描述于 US 3,554,966 和 US 5,693,227 中。

[0116] 如 US 5,674,969(将其全文引入作为本文的一部分,以用于各种目的)中所公开的,芳族酸的氟化醚还可以在减压下在缓慢加热至 100°C 以上至约 180°C,在强的多磷酸中与四氨基吡啶的三盐酸盐一水合物以缩聚方式聚合,然后在水中沉淀;或者如 2005 年 3 月 28 日提交的作为 WO 2006/104974 公布的美国临时申请 60/665,737(将其全文引入作为本

文的一部分,以用于各种目的)中所公开的,通过在约 50°C 至约 110°C 的温度下混合单体,然后在 145°C 下形成低聚物,然后使低聚物在约 160°C 至约 250°C 的温度下反应。如此制得的聚合物可为吡啶并二咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)聚合物或吡啶并二咪唑-2,6-二基(2,5-二芳氧基对亚苯基)聚合物,如聚(1,4-(2,5-二芳氧基)亚苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']二咪唑)聚合物。然而,其吡啶并二咪唑部分可以被替换为苯并二咪唑、苯并二噻唑、苯并二噁唑、吡啶并二噻唑和吡啶并二噁唑中的任何一种或多种;并且其 2,5-二烷基对亚苯基部分可被间苯二甲酸、对苯二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、2,6-喹啉二甲酸、以及 2,6-双(4-羧基苯基)吡啶并二咪唑中的一种或多种的烷基醚或芳基醚取代,其中依照本文所公开的方法制得此类氟化醚。

[0117] 以此类方式制备的聚合物可包含例如以下单元中的一种或多种:

[0118] 吡啶并二咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或吡啶并二咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;

[0119] 选自吡啶并二咪唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、吡啶并二咪唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、吡啶并二咪唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、吡啶并二咪唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和吡啶并二咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元;

[0120] 吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;

[0121] 选自吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和吡啶并二噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元;

[0122] 吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;

[0123] 选自吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和吡啶并二噁唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元;

[0124] 苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;

[0125] 选自苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和苯并二咪唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元;

[0126] 苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;

[0127] 选自苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和苯并二噻唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元;

基)的单元;

[0128] 苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二烷氧基对亚苯基)和/或苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)单元;和/或选自苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二甲氧基对亚苯基)、苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二乙氧基对亚苯基)、苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二丙氧基对亚苯基)、苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二丁氧基对亚苯基)和苯并二噁唑-2,6-二基(2,5-二苯氧基对亚苯基)的单元。

### 实施例

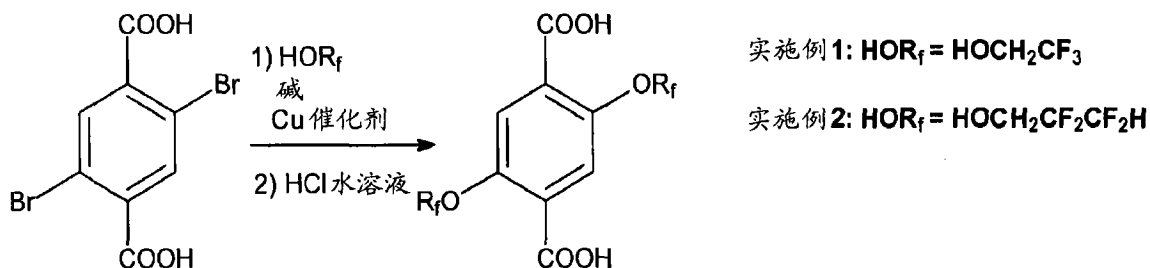
[0129] 可在如下所述的实验室实施例中看到本发明方法的有利属性和效果。所述实施例所基于的这些方法的实施方案仅仅是代表性的,并且选择那些实施方案来例证本发明,并不表示这些实施例中未描述的条件、排列、方式、步骤、技术、构型或反应物不适用于实施这些方法,或者不表示所述实施例中未描述的主题在附加权利要求及其等同物范畴之外。

[0130] 材料。

[0131] 所有试剂均按接收原样使用。1,2-双(甲基氨基)环己烷(97%纯)、氢氧化钠(95%纯)、2,2,2-三氟乙醇(99%纯)、三苯基膦(99%纯)、和偶氮二甲酸二乙酯(97+%纯)得自Sigma-Aldrich(Milwaukee, Wisconsin, USA)。2,5-二溴对苯二甲酸(98+%纯)根据W0 2008/082501中所述方法制得。溴化铜(II) (“CuBr<sub>2</sub>”)、5-羟基间苯二甲酸二甲酯(98%纯),和1H,1H,2H,2H-全氟辛醇(97%纯)得自Alfa Aesar(Ward Hill, Massachusetts, USA)。得自(Milwaukee, Wisconsin, USA)。2,2,3,3-四氟丙醇为99%纯。

[0132] 缩写含义如下:“DEAD”是指偶氮二甲酸二乙酯,“eq”是指当量,“g”是指克,“GC”是指气相色谱,“mL”是指毫升,“mmol”是指毫摩尔,“N”是指正,并且“NMR”是指核磁共振光谱,“PPh<sub>3</sub>”是指三苯基膦,并且“THF”是指四氢呋喃。

[0133]



[0134] 实施例1:2,5-二(2,2,2-三氟乙氧基)对苯二甲酸的制备

[0135] 向8mL 2,2,2-三氟乙醇(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)的15mL THF溶液中,小心地加入0.19g(7.9mmol)氢氧化钠。当气体释放完毕后,向所述溶液中加入0.488g(1.5mmol)2,5-二溴对苯二甲酸,然后加入CuBr<sub>2</sub>(0.092mmol)和1,2-双(甲基氨基)环己烷(0.19mmol)的1.5mL CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH溶液。将所得浅蓝色浆液在60°C下加热四天。加入HCl水溶液(1N)以沉淀出产物。用水洗涤产物,然后溶于甲醇中,并且过滤所得溶液。将甲醇减压移除,获得无色微晶状产物。产率:0.384g,71%。

[0136] 元素分析:C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub> 计算值:C,39.80%;H,2.23%。实验值:C,39.93%,2.31%。

[0137] NMR分析:<sup>1</sup>H(CD<sub>3</sub>OD):7.53(s,2H),4.57(q,8.5Hz,4H)



[0138]  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) :167.7, 152.9, 128.2, 124.9(q, 277Hz), 120.4, 69.1(q, 35.4Hz)。

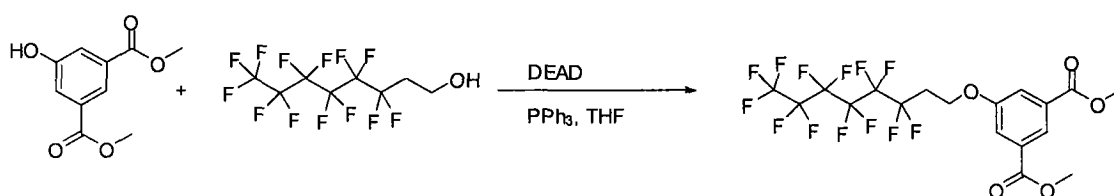
[0139] 实施例 2 :2,5-二(2,2,3,3-四氟丙氧基)对苯二甲酸的制备

[0140] 向烧瓶中加入 5mL 无水 THF 和 8.1mmol 氢化钠。滴加 1.5g(11.4mmol)2,2,3,3-四氟丙醇 ( $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) 的 5mL THF 溶液。当气体释放完毕时,将 2,5-二溴对苯二甲酸(1.51mmol) 加入到所述无色溶液中。接着将  $\text{CuBr}_2$ (0.13mmol) 和 1,2-双(甲基氨基)环己烷(0.22mmol) 混合物的 0.5g $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  溶液加入到所述溶液中。将所得浅蓝色浆液在  $60^\circ\text{C}$  下加热两天。通过用 0.5N HCl 处理冷却的反应产物,然后用水处理,并且用水洗涤沉淀,分离出产物。产率:0.465g,72%。

[0141] NMR 分析: $^1\text{H}$ ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) :7.56(s, 2H), 6.39(tt, 52.8 和 5.7Hz, 2H), 4.52(tt, 12.0 和 1.3Hz, 4H)。

[0142] 实施例 3 :制备 5-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛氧基)间苯二甲酸二甲酯

[0143]



[0144] 在氮气下,向配备搅拌棒、加料漏斗和热电偶的 100mL 3 颈圆底烧瓶中加入 5-羟基间苯二甲酸二甲酯(1.0g, 0.0048mol, 1.0eq) 和无水四氢呋喃(25mL)。将反应冷却至  $-5^\circ\text{C}$ , 然后加入三苯基膦(1.5g, 0.0057mol, 1.2eq)、1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛醇(2.1g, 0.0057mol, 1.2eq), 接着滴加偶氮二甲酸二乙酯(DEAD)(1.0g, 0.0057mol, 1.2eq) 的 5mL 无水四氢呋喃溶液。DEAD 的加入稍微放热( $-5^\circ\text{C}$  至  $5^\circ\text{C}$ )。移除冷浴, 并且将反应在环境温度下搅拌过夜。

[0145] 约 16 小时后, GC 分析显示 5-羟基间苯二甲酸二甲酯部分转化(22%) 并且形成所需产物。还观察到未反应的  $\text{PPh}_3$  和 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛醇。产物经由快速柱层析(硅胶 60, 二氯甲烷-己烷) 分离, 为无色的油, 根据未反应的 5-羟基间苯二甲酸二甲酯, 收率为 35%。

[0146] NMR( $\text{CDCl}_3$ ) : $^1\text{H}$ :8.32(s, 1H), 2.05(s, 2H), 4.36(m, 2H), 3.95(s, 6H), 2.67(m, 2H)。  $^{13}\text{C}$ (省略直接与氟连系的碳):166.0(s), 158.3(s), 132.1(s), 123.8(s), 119.8(s), 60.7(s), 52.5(s), 31.3(t,  $J_{\text{CF}} = 22\text{Hz}$ )。MS : $\text{M}^+$ (556amu),  $\text{M}-\text{OCH}_3^+$ (525amu),  $\text{M}-\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ (497amu)。

[0147] 在本说明书中, 本文所示的每个式描述了全部的不同的单独的化合物, 其可通过以下方式以那样的式形成:(1) 在指定范围内选择可变的基团、取代基或数字系数中的一种, 而所有的其它可变的基团、取代基或数字系数保持不变, 和(2) 在指定范围内轮流进行同样的选择, 以选择每种其它的可变的基团、取代基或数字系数, 而其它的保持不变。除了任何可变的基团、取代基或数字系数的指定范围内所做的由该范围所述的组的仅仅一员的选择之外, 多个化合物还可以通过选择整组基团、取代基或数字系数中的多于一种但少于所有成员而描述。当在任何可变的基团、取代基或数字系数的指定范围内所做的选择是包含(i) 由该范围所述的整个组的仅仅一员, 或者(ii) 整个组的多于一种但少于所有成员

的子组时,所选择的成员通过省略掉整个组中未被选择以形成子组的那些成员而选择。在此情况下,所述化合物或多个化合物可以一种或多种可变的基团、取代基或数字系数的定义为特征,其涉及指定范围可变的整个组,但是其中形成子组时被省略掉的成员不在整个组内。

[0148] 凡在本文中给出某一数值范围之处,所述范围包括其端点、以及位于所述范围内的所有单独整数和分数,并且还包含由其中那些端点和内部整数和分数的所有各种可能组合形成的每一个较窄范围以在相同程度的所述范围内形成更大数值群的子群,如同每一个那些较窄范围均有明确表示一样。当本文中的数值范围被描述为大于某设定值时,所述范围仍然是有限的,并且被如本文所述的发明上下文中切实可行的值限定其上限。当本文中的数值范围被描述为小于某设定值时,所述范围仍然被非零值限定其下限。

[0149] 在本说明书中,除非在使用情形下另外明确指明或相反指明,本文所述的含量、大小、范围以及其它量和特性,尤其是当由术语“约”修正时,可以但不必精确,并且还可接近和 / 或大于或小于 ( 按需要 ) 所述值,反映偏差、转换因子、四舍五入、测量误差等,并且将在所述值之外的在本发明上下文中具有与所述值相等功能和 / 或操作的那些值包括在所述值内。

[0150] 应当了解,如果将本发明的实施方案陈述或描述为包含、包括、含有、具有某些特征,以及由某些特征构成或组成,除了明确地陈述或描述的特征之外,实施方案中可能出现一个或多个特征,除非陈述或描述明确地指出相反情况。然而,可将本发明的可供选择的实施方案陈述或描述为基本上由某些特征组成,其中会在很大程度上改变实施方案的操作原理或特点的实施方案特征不存在于该实施方案中。可将本发明的另外的可供选择的实施方案陈述或描述为由某些特征组成,在该实施方案或其非实质变型中,仅存在具体陈述或描述的特征。